

(54) ULTRAVIOLET-ABSORBING AMINO COMPOUND AND COATING AND COATED PRODUCT CONTAINING THE SAME

(11) 55-45760 (A) (43) 31.3.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-119965 (22) 28.9.1978
 (71) TOYODA CHUO KENKYUSHO K.K. (1) (72) MORISHI KUROBE (5)
 (51) Int. Cl³. C08G14/02, C08L101/00, C09D7/12 // (C08L101/00, C08L61/26)

PURPOSE: Title compound that is made by reaction of a di- or tetrahydrophenyl group-containing compound that has the light-absorption maximum in the range from 300~400m wave length, a compound containing amino group and formaldehyde in the presence of an alcohol, thus being used as a outdoor durable coating.

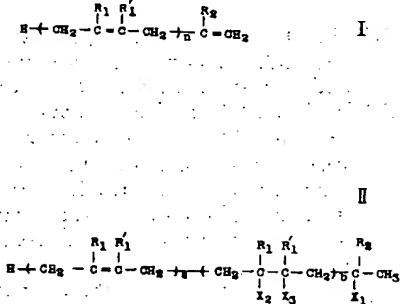
CONSTITUTION: A thermosetting synthetic resin coating contains, as the vehicle, (A) 5~50wt% of a synthetic resin containing hydroxyl, carboxyl, and other groups, (B) an ultraviolet-absorbing amino compound that is prepared by reaction between (a) a compound having the light absorption maximum in the range from 300~400m μ and a mono-, di- or tetrahydrophenyl group, (b) an amine-containing compound and (c) formaldehyde in the presence of at least one of alcohols. The compound (A) is, e.g., a hydroxybenzophenone as 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone.

(54) ADDITION PRODUCT OF PHENOL OR CATECHOL TO CO-OLIGOMER OF BUTADIENE OR ISOPRENE AND α -OLEFIN AND ITS PRODUCTION

(11) 55-45761 (A) (43) 31.3.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-120043 (22) 28.9.1978
 (71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K. (72) YOSHINOBU MATSUDA (1)
 (51) Int. Cl³. C08C19/00, C07C37/14, C07C39/19

PURPOSE: The reaction of an oligomer of butadiene or isoprene bearing ethylene or propylene on terminals with phenol or catechol gives title adduct having high oil, hot water and chemical resistances and high electrical insulation.

CONSTITUTION: The reaction of 1 part by wt of oligomer of butadiene or isoprene having ethylene or propylene on terminals of formula I (R_1, R_1' are H or methyl but not methyls at the same time; R_2 is H, methyl; n is 1~40) with 0.1~10 parts of phenol or catechol is effected in the presence of a Friedel-Craft catalyst at 10~200°C to give said adduct.



(54) POLYETHYLENE FILM FOR AGRICULTURAL APPLICATION

(11) 55-45762 (A) (43) 31.3.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-120045 (22) 28.9.1978
 (71) SEKISUI KAGAKU KOGYO K.K. (72) KAZUHIKO KAMIYOSHI (3)
 (51) Int. Cl³. C08L23/06, A01G13/02

PURPOSE: Polyethylene film for agricultural application that is made of a low density polyethylene in which the ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight and the content of vinylidene group in the molecular chains are specified, thus showing high weathering resistance.

CONSTITUTION: A commercially available low-density polyethylene is divided into a plurality of portions from low molecular parts to high molecular ones and both of low molecular and high molecular weight portions or either of them are removed. A low-density polyethylene satisfying the equation: $1 < M_w/M_n \leq 4 - 10N$, where M_w is weight-average molecular weight, M_n is number-average molecular weight and N is the number of vinylidene groups per 1000 of carbon atoms in the molecule, is used to form films.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭55-45761

⑫ Int. Cl.⁸
 C 08 C 19/00
 C 07 C 37/14
 39/19

識別記号
 庁内整理番号
 7823-4 J
 6742-4 H

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月31日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ プタジエンあるいはイソブレンと α -オレフ
 インの共低重合体のフェノールあるいはカテ
 コール付加物およびその製法

⑫ 特 願 昭53-120043
 ⑬ 出 願 昭53(1978)9月28日
 ⑭ 発明者 松田芳信

茨木市桑田町2-1

⑭ 発明者 安井誠明

宝塚市中山桜台3丁目11の10

⑭ 出願人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑭ 代理人 弁理士 木村勝哉 外1名

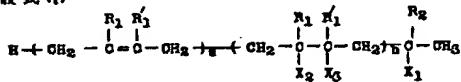
明細書

1. 発明の名称

ブタジエンあるいはイソブレンと α -オレフ
 インの共低重合体のフェノールあるいはカテコ
 ル付加物およびその製法

2. 特許請求の範囲

(A) 一般式(I)



(式中、 R_1 、 R_1' は水素またはメチル基で、
 同時にメチル基になることはない。 X_2 は水
 素またはメチル基である。 X_1 はフェノール
 あるいはカテコール基である。 X_3 は
 水素あるいは X_1 でどちらかが必ず X_1 である。
 すなわち X_3 は $R_1 = H + D$ 、 $1 \leq n \leq 40$ 、
 $0 \leq m \leq 10$ の整数である。)

で示されるブタジエンあるいはイソブレンの
 低重合体の末端にエテレンあるいはブロビレ
 ンを結合したもののフェノールあるいはカテ
 コール付加物。

(B) 一般式(I)において R_1 で R_2 が水素である
 特許請求の範囲第1項記載のフェノールある
 いはカテコール付加物。

(C) 一般式(I)において R_1 で R_2 がメチル基で
 ある特許請求の範囲第1項記載のフェノール
 あるいはカテコール付加物。

(D) 一般式(I)において $R_1 = O$ 、 R_1 、 R_1' が水素、
 R_2 が水素またはメチル基である特許請求の範
 囲第1項記載のフェノールあるいはカテコ
 ル付加物。

(E) 一般式(I)において $R_1 = O$ 、 $2 \leq n \leq 10$ 、
 R_1 、 R_1' が水素、 R_2 が水素またはメチル基である
 特許請求の範囲第1項記載のフェノールある
 いはカテコール付加物 (カルダノールある
 いはウルシオール類似化合物)。

(F) 一般式(I)において $R_1 = /$ 、 R_2 が水素である
 特許請求の範囲第1項記載のフェノールある
 いはカテコール付加物。

(G) 一般式(I)において $R_1 = /$ 、 R_2 がメチル基で
 ある特許請求の範囲第1項記載のフェノール

(1)

(2)

あるいはカテコール付加物。

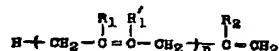
(1) 一般式(I)において $R = 1$ 、 R_1 、 R_1' が水素、 R_2 が水素またはメチル基である特許請求の範囲第1項記載のフェノールあるいはカテコール付加物。

(2) 一般式(I)において $R = 2$ 、 R_2 が水素である特許請求の範囲第1項記載のフェノールあるいはカテコール付加物。

(3) 一般式(I)において $R = 2$ 、 R_2 がメチル基である特許請求の範囲第1項記載のフェノールあるいはカテコール付加物。

(4) 一般式(I)において $R = 2$ 、 R_1 、 R_1' が水素、 R_2 が水素またはメチル基である特許請求の範囲第1項記載のフェノールあるいはカテコール付加物。

(1/2) 一般式(I)



(式中、 R_1 、 R_1' は水素またはメチル基で、同時にメチル基になることはない。 R_2 は水

(3)

重合体の末端にエチレンあるいはプロピレンを結合したもの、フェノールあるいはカテコール付加物およびその製法に関するものである。

フェノール類のアルキル誘導体は酸化防止剤、潤滑油、 添加剤、可燃剤さらにはフェノール樹脂、防腐剤、殺虫剤、殺菌剤に使用され、洗浄剤の合成中間体として有機化学工業において重要な位置を占めている。本発明にあげる長鎖のアルキル基を側鎖に持つフェノール類は特にフェノール樹脂として成形、塗層、歯科などに主な用途が見い出されている。

従来、このような長鎖のアルキル基によって導かれたフェノールとしては、特開昭48-20890、特開昭50-61493、特開昭50-109285、特開昭47-39220に記載が見られるが、いずれも明確な構造を持ったものではない。

本発明の化合物は一般式(I)に示されているように、明確な構造を有する化合物であり、長鎖アルキル基の末端単位にフェノールあるいはカ

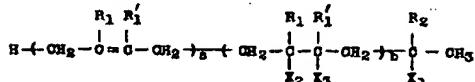
(5)

特開昭55-45761(2)

端またはメチル基で、 α は $1 \sim 40$ である。)で示される末端にエチレンあるいはプロピレンを結合したブタジエンあるいはイソブレンの低重合体とフェノールあるいはカテコールをフリーデルクラフト型触媒の存在下で反応させることを特徴とする低重合体のフェノールあるいはカテコール付加物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式(I)



(式中、 R_1 、 R_1' は水素またはメチル基で同時にメチル基になることはない。 R_2 は水素またはメチル基でメチル基である。 X_1 はフェノールあるいはカテコール環をである。 X_2 、 X_3 は水素あるいは X_1 でどちらかが必ず X_1 である。 α および β は $1 \sim 40$ 、 $1 \leq \alpha \leq 40$ 、 $0 \leq \beta \leq 40$ の整数である。)

示されるブタジエンあるいはイソブレンの低

(4)

テコールが結合している。本発明のブタジエンあるいはイソブレンの低重合体の末端にエチレンあるいはプロピレンの結合したもの、フェノールあるいはカテコール付加物は新規な化合物である。

本発明の化合物のうち、特に興味深いのは特許請求の範囲第5項記載のカルダノールあるいはウルシオール類似化合物である。



示されるが、いずれも長鎖アルキルの末端位でフェノールあるいはカテコールと結合している。ウルシオールは古来最も導かれた触媒である他の主成分であり、合成の試みが種々なされている。特開昭51-54520、特開昭53-85889にブタジエンオリゴマーからのウルシオ

(6)

ル類似物質の合成が述べられているが、明確な構造の記載がなく、又アルキル鎖末端にカテコールが付加しているかどうか不明である。天然産物は天然産物中に存在する酸化酵素ラッカーゼにより常温で乾燥硬化するという大きな特徴を有するが、酵素による反応の点から考えてアルキル側鎖の鎖長など基質の構造が微妙に影響するものと考えられる。実施例3に詳述するように本発明により得られるウルシオール類似物質は明確な構造を持ち、末端単位にカテコールが付加しておりきわめてウルシオールに類似している。カテコールの4位にアルキル基が付加している点などに天然のウルシオールとの違いが存在するが、アルキル側鎖中の二重結合が3つあり、飽和アルキル、モノエン、ジエン、トリエンの混合物からなる天然産ウルシオールよりも活性であることが期待される。

本発明の化合物を得るには、ブタジエンあるいはイソブレンの重合に際してヒドロキシステレンを共重合させるなどの合成法が考えられる。

(7)

(式中、 R_1 、 R_1' は水素またはメチル基で、同時にメチル基になることはない。 R_2 は水素またはメチル基で n は1～40である。)

で示される様な主鎖中に二重結合を有する化合物を主成分とする液状ポリブタジエンあるいは液状ポリイソブレンであり、その等歟は末端にエチレンあるいはプロピレンを連鎖移動剤として使用する所から由来するビニルあるいはイソプロペニル基を有する事である。

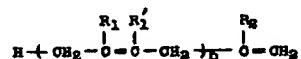
もちろんこの方法で得られる液状ポリマーは広い分子量分布をもつものであり、カルダノールやウルシオール類似物質の合成に適合させる為には重合条件を選んでより低重合度の部分を多くし、更に分離することによって分子量分布を狭くすることが望ましい。例えば後に示す実施例1に記述された方法で得られた液状ポリマーは一般式(1)において R_1 、 R_1' が水素で R_2 がメチル基である化合物を主成分として含むが、精留及びゲル・バーミエーション・クロマトグラフィーにかけることによって次の様な物質を得る。

{ 9 }

特開昭55-45761(3)
るが、もっとも一般的には、本発明者達が行つたように、ブタジエンあるいはイソブレンの低重合体を合成し、それにフェノール類を付加する過程を経るのがよい。ブタジエンあるいはイソブレンの低重合体の合成法としては、例えば特開昭49-89758、特開昭49-115189などに示された方法が推奨される。

フェノール化方法としてはオラー (G.A.Olah) の著書「フリーデルクラフトおよびその関連反応」('Friedel - Crafts and Related Reactions') Interscience publishers Inc. の第2巻 / 4章に詳しく述べられているが、フリーデルクラフト反応によるアルキレーション反応が推奨される。

本略明に用いる液状重合体としては、例えば特開昭49-89783、特開昭49-115189などに示された方法によって得られたもののがあげられる。この方法によって得られる低重合体の例として一般式(11)



18

ことができる。

一般式 ①中の n	分子量	粘度 30°C (cp)	沸点 (°C)	比重 d ₄ ²⁰	屈折率 n _D ²⁰
2	150	1.5	51 (2mmHg)	0.770	1.4479
3	204	4.3	93 ()	0.797	1.4558
4	260	5.2	156 ()	0.821	1.4656
5	310	10.4	210 (0.0mmHg)	0.857	1.5014

癸未氣壓機透計

また他の実施例6に記述された方法によって得られた液状ポリマーは二段式例において R_1 , R_2 がメチル基である化合物を主成分として含むが、精留及びグルバーミエーションクロマトグラフトにかける事によって次の様な物質を得ることが出来る。

1001

一般式 ④中の n	分子量	粘 度 30°C (cp)	比 重 d ₄₅ g/cm ³	屈折率 n _D 25
2	182	3.2	0.782	1.428
3	250	4.7	0.796	1.441
4	321	8.5	0.826	1.453
5	382	37.8	0.861	1.467

炭素蒸気圧浸透計

上記の液状ポリマーとフェノールあるいはカテコールとの反応は通常フリーデルクラフト型触媒の存在下に実施する。フリーデルクラフト型触媒としてはハロゲン化金属のようなルイス酸、ブレーンステッド酸、活性アルミナ、カチオン交換樹脂が用いられる。ハロゲン化金属としては、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 、 $CaCl_2$ 、 $CaBr_2$ 、 BF_3 、 BaO_2 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 ZnO_2 、 $FeCl_3$ 、 BP_3 、 BO_3 などがあげられ、そのルイス塩基との錯体も用いられる。 BP_3 エーテル錯体や BP_3 フェノール錯体などが好んで使用される。ブレーンステッド酸としては H_2SO_4 、 HCl 、 H_3PO_4 、 $FeSO_4 \cdot H_2O$ 、ポリリン酸、

(/ /)

量分布をもった混合物を使用することもある。反応温度は $100^{\circ}C$ ~ $200^{\circ}C$ 、好ましくは $40^{\circ}C$ ~ $120^{\circ}C$ の範囲であるが、液状ポリマーの分子量、溶媒の種類により制限される。触媒の量は反応温度および溶媒濃度の範囲に依存するが、 H_2SO_4 (7.0 wt% 水溶液) 触媒の場合 $50^{\circ}C$ ~ $90^{\circ}C$ においては全反応液量に対して 0.0 ~ 0.5 重量パーセント使用する。

反応物の仕込み方法は一括仕込み法も逐段添加法も行ないうるが、アルキル化反応の常として発生熱を大きくすることが重要である。反応時間は反応温度、溶媒などによって異なるが無触媒で $50^{\circ}C$ では、 H_2SO_4 (7.0 wt%) を 0.05 重量パーセント用いた時、30分 ~ 3時間行なう。反応の停止はアミンなどの塩基の添加や多量の水の添加によって行なう。反応終了後、用途によっては未反応物を含ませたまま後続反応を行なわせることもあるが、未反応物の除去が必要な場合には溶剤抽出、減圧蒸留、水蒸気蒸留などの精製手段がとられる。

(/ 3)

特開昭55-45761(4)
 CF_3COOH 、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、 HOO_4 などがあげられる。活性アルミナの他、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、さらには活性白土などが用され、これらを組合わして使うことも考えられる。溶媒の使用は必ずしも必要ではないが、反応条件を緩和にして分子間反応などの副反応を抑えることが容易となる。多量の極性物質を溶媒として用いることは触媒活性を減じるので好ましくないが、実施例 3、4 のようにテトラヒドロフランの如きエーテルも溶媒として使用可能である。一般にはニトロベンゼンなどのようなフリーデルクラフト反応に対して不活性な溶媒が使われる。液状ポリマーとフェノールあるいはカテコールの仕込み比は目的とする化合物によって変わるが、通常液状ポリマー / 重量部に対してフェノールあるいはカテコールを 0.1 ~ 1.0 重量部、好ましくは 0.5 ~ 4 重量部とする。液状ポリマーは必ずしも单一分子量の錯複物を使用するとは限らず、広い分子

(/ 2)

本発明によって得られるフェノールあるいはカテコールの付加物は引き続いでホルムアルデヒドなどと結合してワニスとして使用したり、精製してカルダノールあるいはウルシオール代替物として使用することができる。実施例 1 の反応生成物を未反応物の除去なしに、続いてホルマタン、アンモニアを加えて結合反応を行なわせたものは、合成カシューウニスとでもいえ、硬くて光沢があり、耐油性、耐熱性、耐薬品性にすぐれ電気絕縁性にすぐれており、車両、船舶、建築物、家具の他化學機械の耐薬品塗料、絶縁ワニスなどに用いられる。

又、実施例 3 で得られた化合物は天然のウルシオールにきわめて類似した分子構造をもち、ラッカーゼに活性であり、従来の同様な試みによる合成ウルシオールに比較して乾燥性および防腐性能がきわめて良好である。実施例 3 のウルシオール類似物質を天然液の液 / 重量部に対して 4 重量部まで増量剤として添加しても、天然液の乾燥性および防腐性能をほとんど低下

(/ 4)

させず条件によっては硬度、光沢などにおいて天然皮革だけのものに優る感触が得られる。

又このものは単独でもナフテン酸コバルトなどの乾燥剤を添加すると160°Cで15~20分で乾燥硬化し、その感触は天然皮革の焼付感触と比べてなんら遜色が認められない。

以下実施例によって具体的に詳細に説明するが、本発明はこれ等に限定されるものではない。

実施例/

ブタジエンの低重合体は次のようにして合成した。

攪拌用回転子の旋回がある100mlのフラスコに、脱水、脱酸素したトルエン20ml、ナフテン酸ニッケルの0.2mol/8トルエン溶液を7.4ml、ブタジエン2ml、トリエチルアルミニウムの1mol/8トルエン溶液を14.8ml、トリフェニルホスフィンの0.167mol/8トルエン溶液5.5ml、ベンゾトリクロライドの1mol/8トルエン溶液を7.4mlを加え、60°Cで30分触媒調合する。

(15)

この反応液をウィドマー改良型分留器で減圧蒸留し、ポリマーの蒸留および分別を行ないポリマーを3つの留分に分けた。178°C(2mmHg)の条件で留出せずに残った部分をさらに薄膜流下式分子蒸留装置にかけ、210°C(0.04mmHg)で留出する部分を第4留分とした。分留の結果を表1に示す。

表1 横濱ポリマー分留結果

留分名	分留条件		留出量		粘度 30°C cps	分子量
	°C	mmHg	ml	wt%		
第1留分	51~56	28~2	97.8	25.9	1.5	150
2	61~98	2	86.65	22.9	4.3	205
3	130~178	2	78.7	20.6	5.2	260
4	210	0.04	67.6	17.5	10.4	360
留 残	-	-	37.45	10.5	33.7	408

表1 粘度粘度計

表2 蒸気圧蒸留計

(17)

次に攪拌羽根のついた耐圧20kg/cm²の3ℓのステンレス製オートクレーブに脱水、脱酸素したトルエン400mlを入れ、上で調合した触媒液を加える。

脱水して蒸留した無水のブタジエンを50ml、脱水した無水のプロピレン100mlを加え、60°Cに昇温する。別に1ℓの耐圧20kg/cm²のステンレス製オートクレーブに脱水して蒸留した無水のブタジエンを400ml、脱水した無水のプロピレン160mlを加えたものを用意しておき、3ℓの混合槽が60°Cに昇温してから30分ごとに70mlずつ1ℓのモノマー槽からブタジエン及びプロピレンを分割液加し、合計5時間重合する。重合まで冷却し、未反応のプロピレン及びブタジエンをバージし、イソプロピルアルコールのトルエン溶液(2mol/8溶液)を14.8ml加え、10分間攪拌することによって重合を停止した。内容物をピーカーに取り出し、一夜放置した後、沈殿析出した触媒を撹拌し除

(16)

各留分をガスクロマトグラフィー及びゲル・パーキエーション・クロマトグラフィーにかけることによって、第1留分は一般式①のロ-2、第2留分はロ-3、第3留分はロ-4、第4留分はロ-5および6の成分よりなることが確認された。蒸気圧蒸留計による分子量の測定結果も残留が行なわれていることを裏付けている。又、各留分の赤外スペクトル分析を行なったところ、1,2-ポリブタジエンの赤外スペクトルにおいて観測される906cm⁻¹のビニル基の吸収にかわって896cm⁻¹にビニリデン基に著しく吸収が見られた。従って、生成ポリマー中には、実質的に側鎖にビニル基は存在せず、分子末端は一般式①に示した様にビニリデン基になっていることが認められた。

このようにして得た第2留分(ブタジエン3単位とプロピレン1単位とからなる化合物)のフェノール付加反応は以下のようにして実施した。

(18)

機持興、温度計および冷却管をつけた200mlの4つロフラスコに上記の第2留分40.0g、フェノール40.0gを加えた後、器内を窒素ガスで充満し、内温を50°Cに設定する。強攪拌下(900 rpm)に過塩素酸(70wt%水溶液)をマイクロシリジにて34.2ml一時に添加する。反応液は褐色に着色する。

大きな発熱が見られ、分後には内温は60°Cに達するが、すぐにかさまり10分後には50°Cに戻る。50°Cでさらに15分間反応を続けた後、トリエチルアミンを0.4ml添加することにより反応を停止した。トリエチルアミンの添加時白色を生じ反応液の着色が弱まり黄色透明となる。少量サンプリングし、ガスクロマトグラフィーによりフェノールおよびブタジエン-1-プロピレンコオリゴマー反応率を求めた。フェノールの反応率は25.7%、コオリゴマーの反応率は53.6%でありコオリゴマー/分子あたり平均1分子のフェノールが付加したことになる。反応液を減圧しながら

(19)

一に見られた84.65の末端ビニリデン基にもとづく吸収が消失しており、86.5~7.2にベンゼン核プロトンによる吸収が対称性のよいmultipletとなって観測される。又9~1.0にベンゼン核のメチル基にもとづくと考えられる吸収が認められる。ベンゼン核プロトンの積分強度の大きさからもこの化合物がコオリゴマー/分子にフェノールが1分子付加したものであることが確認された。グルバーミエーションクロマトグラフィーを測定すると原料コオリゴマー(溶出量100%)のピークに代わって溶出量76%に单一ピーカーが現われる。従ってこの化合物にはコオリゴマー/分子あたり2分子以上のフェノールが付加したものや分子間の架橋によって高分子量化したものは含まれていない。

以上の分析の結果、得られた化合物は一般式(1)において $\alpha = 3$ 、 $\beta = 0$ 、 $\gamma = \alpha + \beta = 3$ で、 R_1 、 R_2 が水素で R_3 がメチル基で示されるブタジエン-3-体の末端にプロピレンが結合

(21)

特開昭55-45761(6) らメタノールを加えコオリゴマーのフェノール付加液を沈殿させる。この操作を3回繰り返すことにより、繰り上げ液および大部分の未反応フェノールをメタノールにより抽出除去する。続いて減圧蒸発することによって未反応のコオリゴマーを除去し黄色透明な液状物を2.5g得た。このものを元素分析するとC 84.23、H 10.01であり、コオリゴマー/分子にフェノール/分子付加した化合物に対する計算値 C 84.56、H 10.07、0.5.37とよい一致を示した。岩塩板の間にはさんで液膜とし赤外吸収スペクトルを測定したところ、原料コオリゴマーに見られた896cm⁻¹のビニリデン基にもとづく吸収は消失しており、それに代わって3400cm⁻¹(フェノール性水酸基 ν_{OH})、1590cm⁻¹および1490cm⁻¹(ベンゼン核)、1360cm⁻¹(フェノール性水酸基 ν_{OH})、1220cm⁻¹(ν_{C-O})および900cm⁻¹以下にフェノール核の面外変角振動に関する吸収が観測された。NMRスペクトルの測定によれば原料オリゴマ

(20)

合したもののがフェノール付加物であることが判明した。

実施例2

実施例1で得たブタジエン-1-プロピレンコオリゴマーの第4留分(ブタジエン-1-単位とプロピレン-1-単位とからなる化合物とブタジエン-6-単位とプロピレン-1-単位とからなる化合物の1/1混合物)についても同様な方法でフェノール付加反応を行なった。反応は50°Cで1時間/5分、その後50°Cに昇温してさらに1時間/5分続けた。反応途中にも少量、サンプリングし実施例1と同様な分析を行なった。結果を表1に示す。

(22)

反応条件	ガスクロ分析		元素分析		化 合 物
	反応時間 分 (20分)	反応時間 分 (15分)	反応時間 分 (10分)	反応時間 分 (5分)	
反応時間 分 (20分)	1.15	1.43	1.7	2.3	1.0
反応時間 分 (15分)	1.15	1.43	1.7	2.3	4
反応時間 分 (10分)	1.15	1.43	1.7	2.3	0
反応時間 分 (5分)	1.15	1.43	1.7	2.3	0

(23)

—4、b=1、c=0+b=5とa=5、b=1、c=0+b=6の混合物であり、化合物aはa=3、b=2、c=0+b=5とa=4、b=2、c=0+b=6の混合物であることがわかる。(A₁, A₂は水素でA₃はメチル基)

実施例3

実施例1で得たブタジエン-プロピレンコオリゴマーの第2官能を使用し、フェノールの代わりにカテコールを使用し、ウルシオール類似化合物を合成した。搅拌器、恒温計および冷却管をつけた200mlの4つロフラスコに上記の第2官能40g、カテコール60g、テトラヒドロフラン/タリムを入れ50°Cで設定する。強化抨下に搅拌素線(70wt%水溶液)セイタロシランジにて5.4kg/h一時に添加する。反応液は瞬時に褐色に着色するが実施例1に見られたような内壁の急激な上昇は見られない。15分後トリエチルアミン0.6gを加えて反応停止した。ガスクロマトグラ

持點855-45781(7)
上記生成物の赤外吸収スペクトルで896cm⁻¹のビニリデン基の吸収が消失するのに、反応時間の経過につれて3400cm⁻¹、1590cm⁻¹、1490cm⁻¹、1360cm⁻¹、1220cm⁻¹および900cm⁻¹以下の吸収強度の増大することが認められた。960cm⁻¹のトランス二重結合に固した吸収は反応時間の経過につれて顕著に減少した。IRスペクトルにおいては846.65の末端ビニリデン基の吸収が消失し、反応時間の経過につれて8.533(-CH=)、8.267(-CH₂-O-)の吸収強度の減少と8.6.5~7.2(ベンゼン核プロトン)、8.1.65(-CH₂-O-CH₂-)、81.34(-CH₂-)の吸収強度の増大が認められた。赤外吸収スペクトル、IRスペクトルから反応時間の経過につれて末端ビニリデン基に加えて内部の二重結合にもフェノールが付加してゆくことが判明した。以上の分析から得られた化合物Aは一般式(1)においてa=5、b=0、c=0+b=5とa=6、b=0、c=0+b=6の混合物であり、化合物Bは

(24)

ラフィーの結果はカテコールの反応率は44.9%、ブタジエンオリゴマーの反応率25.2%であり、コオリゴマー/分子あたりカテコールが1.1分子付加した計算になる。反応液を数回水洗した後水蒸気蒸留し未反応のカテコールとコオリゴマーを留去した。暗褐色の粘稠物が15.2g得られた。元素分析値はC 80.36、H 9.04であり、コオリゴマー/分子にカテコール/分子付加した化合物に対する計算値 C 80.25、H 9.55、O 10.17とよい一致を示した。赤外吸収スペクトルには末端コオリゴマーに見られた896cm⁻¹のビニリデン基の吸収は消失していた。新たにあらわれた吸収は3400cm⁻¹、1600cm⁻¹、1490cm⁻¹、1360cm⁻¹、1220cm⁻¹、1120cm⁻¹、1090cm⁻¹、1100cm⁻¹、860cm⁻¹、800cm⁻¹、780cm⁻¹、730cm⁻¹であり、960cm⁻¹のトランス二重結合に固した吸収はほとんど変化なかった。

3-メチルカテコールと2-メチルカテコールのDANTLERの赤外スペクトルと比べることに

(25)

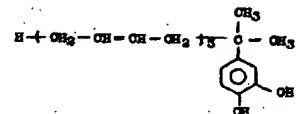
(26)

より、付加位置はタ位であると見られる。RIR-Sペクトルでは84.65の末端ビニタデングの吸収の消失と86.6~6.85のベンゼン環プロトンの出現が明瞭にとらえられる。85~6のオレフィンプロトンの間にブロードな吸収が認められるが、電気酸素によって消失し δ 4.7 ppm DDOと思われるピークが現われるのでフェノール性の水酸基と考えられる。 δ 1.3に大きな吸収が現われるが、ゲーテーブチルカルボニルのメチル基の吸収位置と一致する。又、ベンゼン環プロトンの吸収も二端性パターンを示し、ゲーテーブチルカルボニルのスペクトルとよく一致する。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーでは、原料コオリゴマー（導出量100%）のピークに代わって導出量 $\frac{1}{2}$ 以上は单一ピークが現われる。使ってこの化合物はコオリゴマー/分子あたり2分子以上のカルボニルが付加したものが分子間の架橋によって高分子量化したものと見されていない。以上の分析の結果から

(2 7)

{ 27 }

特開昭55-45761(B)



であり、一般式①において $\alpha = 3$ 、 $\beta = 0$ 、
 $\gamma = 0$ すなはち $\beta = 3$ で R_1 、 R_2 が水素、 R_3 がメチル基で示される、ブタジエン-3-骨体の水素にブロピレンが結合したもののカテコール付加物であることが証明した。

寒林倒影

実施例 1) 得たブタジエン-アロビレンコオリゴマーの第4留分のカテコール付加物の合成を実施例 3) に準じて行なった。反応は、30°Cで30分、その後通常条件で焼け合計5時間反応させた。結果を表 2 に示す。

1361

上記生成物の赤外吸収スペクトルで、 574 cm^{-1} のビニリデン基の吸収が消失する他に、反応時間の経過につれて、 3400 cm^{-1} 、 1400 cm^{-1} 、 1490 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 、 1200 cm^{-1} 、 120 cm^{-1} 、 1190 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 、 860 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} 、 780 cm^{-1} 、 730 cm^{-1} の吸収強度が増大し、 960 cm^{-1} のトランス二重結合に関する吸収強度が減少した。NMRスペクトルにおいては $\delta 4.65$ の末端ビニリデン基の吸収が消失し、反応時間の経過につれて $\delta 5.33$ ($-\text{OB}_2-$)、 $\delta 2.67$ ($-\text{OB}_2-\text{C}-$) の吸収強度の減少と、 $\delta 4.6-5-7.2$ (ベンゼン核プロトン)、 $\delta 1.65$ ($-\text{OB}_2-\text{C}-\text{H}$)、 $\delta 1.94$ ($-\text{OB}_2-$) の吸収強度の増大が観察された。このような分析の結果、反応時間の経過につれて末端ビニリデン基に加えて内部の二重結合にもカテコールが付加してゆくことが判明した。得られた化合物⑩は一般式(1)において $\alpha = 5$ 、 $\beta = 0$ 、 $\gamma = 0$ 、 $\delta = 5$ と $\epsilon = 6$ 、 $\delta = 0$ 、 $\eta = \epsilon + \delta = 6$ の化合物であり、化合物⑪は $\alpha = 4$ 、 $\beta = 1$ 、

1301

$\alpha = s + b = 5$ と $s = 5$ 、 $b = 1$ 、 $\alpha = s + b = 6$ の混合物であることがわかる (R_1, R'_1 は水素で R_2 はメチル基)。

实验例 5

エチレンが結合したブタジエンの低重合体は次のようにして合成した。

触媒の調合は液体用回転子の乾燥がある
 100mLのフラスコに脱水、脱酸素したトルエン10mL、ナフテン酸ニッケルの0.2 mol / gトルエン溶液を1.5mL、ブタジエン/タ、トリエチルアルミニウムの1 mol / gトルエン溶液を3mL、トリフェニルホスフィンの0.167 mol / gトルエン溶液を1.8mL、ベンゾトリクロライドの1 mol / gトルエン溶液を1.5mL加え、60°Cで30分間攪拌混合した。次に液体銀鏡のついた耐圧20MPa/cm²の1.5Lのステンレス製オートクレーブに脱水脱酸素したトルエン206mLを入れ、上で調合した触媒液を加える。続いて脱水して蒸留した無水のブタジエンを55mL加え、オートク

(3 / 1)

组分名	分留条件	馏出量		分子量	比重 d ₄ ²⁰	屈折率 n _D ²⁰
		ml/g	wt%			
1 芳/酚分	70~67	6	7.2	16.4	1.35	1.4942
	60~52	0.6	6.6	19.5	1.36	1.4954
2 酚	86~74.5	0.35	6.4	14.5	1.20	1.4870
			11.0	25.0	1.07	1.4952

(3 3)

特開昭55-14761(4)
 レーブのバルブを密閉する。オートクレーブの冷却をはずし昇温を開始し、反応温度を20°Cに設定する。その際、らかじめ練続しておいたエチレンポンベよりエチレンを導入し、反応温度20°Cにおいて4.5Pa/cm²の圧力を保って合計4時間反応を行なわせた。未反応のブクジエン及びエチレンをバージし、重合を停止させた後、収縮しないたる液状ポリマーを得た。粘度は落球式粘度計で10セントボイズ(25°C)であった。得られたポリマーを実施例1と同様の装置を使って分別蒸留した。結果を表3に示す。

分子量は藤原氏透達計で測定した。

得られたポリマーの赤外吸収スペクトルには 906 cm^{-1} にピーカーがあり、エチレンに由来するビニル基が末端にあることを示している。各部分について DMR スペクトルを測定した。結果を表 4 に示す。

(3 2)

40

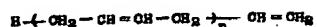
	δ (ppm)	プロトン数				
		5.3	4.63	2.62	2.0	1.67
第1留分	実測値 理論値 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)	5 5	1.5 2	2.2 2	4 4	3 3
2	実測値 理論値 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}$)	7.2 7	1.9 2	2.2 2	7.7 8	3 3
3	実測値 理論値 ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$)	9.1 9	1.5 2	2.3 2	11.6 12	3.2 3

註：表 5 に各 δ 値 (ppm) のプロトンの帰属を示す。

家 5

δ (ppm)	5.3	4.63	2.62	2.0	1.67
プロトンの種類	$-\text{OH} = \text{OH}-$	$\text{OH}_2 = \text{O}-$	$= \text{COB}_2\text{O} =$	$= \text{CH}_2 = \text{O}-$	$= \text{CH}_3\text{O}-$

表各中の測定値は、精造式



(34)

において、第1部分は $\alpha = 2$ 、第2部分は $\alpha = 3$ 、第3部分は $\alpha = 4$ であると仮定した時の数値である。

さらに各留分のガスクロマトグラフィー及びゲルパーキニエーションクロマトグラフィーをとることによって各留分が单一成分よりなることを確認した。以上の分析の結果、第1留分はブタジエン2単位とエチレン1単位からなる化合物、第2留分はブタジエン3単位とエチレン1単位からなる化合物、第3留分はブタジエン2単位とエチレン1単位からなる化合物であることが明らかである。各留分について実験例1および2に準じてフェノールあるいはカテコール付加反応を行なった。

上記の第3部分（アタジエンタリ位とエチレン/単位とからなる化合物）のフェノール付加物の合成について表6に示す。

反応は 7.0°C で 1 時間、その後 100°C に昇温してさらに 5 時間続けた。反応溶媒には脱水したトルエンを使用した。

(3 5)

(3 8)

上記生成物の赤外吸収スペクトルには原料コオキゴマにてみられた 906 cm^{-1} のピニル基の吸収が消失する他、反応時間の経過につれて 3400 cm^{-1} 、 1590 cm^{-1} 、 1490 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 、 1220 cm^{-1} および 900 cm^{-1} 以下の吸収強度が増大し 9.60 cm^{-1} のトランス二重結合の吸収強度が減少した。

MR2スペクトルでは $\delta 4.65$ ($-\text{OB}_2-\text{O}-$) が消失し、反応時間の経過につれて $\delta 5.31$ ($-\text{OB}_2-$)、 $\delta 2.0$ ($-\text{OB}_2-\text{O}-$) の吸収強度が減少し $\delta 1.65$ ($-\text{OB}_2-\text{O}-\text{O}-$)、 $\delta 1.37$ ($-\text{OB}_2-\text{O}-$) の吸収強度が増大した。従って反応時間の経過につれて末端ビニル基に加えて、内部の二重結合にもアノールが付加していくことが判明した。

以上の分析から化合物Aは一般式(1)に符合する
 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 、D=0、E=0+2=2の化合物
 であり化合物Bは $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 、D=1、E=0+2=2
 の化合物であることがわかった。

(λ_1, μ_1, ν_0 はすべて本素である)

(3.7)

實驗例 6

インプレンの併薙合体は次のようにして実現した。

後件用四級子の結果のある100mlのフラスコに、無水のトルエン200ml、ナフテン酸ニケルの0.2mol/4のトルエン溶液を3.6ml、脱水装置したイソブレン270g、エチルアルミエウムセスキクロライドの0.907mol/4のトルエン溶液を8.0ml、トリフェニルメスフインの0.02mol/8トルエン溶液を7.0mlを加え、30℃で30分間触媒調合する。次に後件羽根の付いた耐圧2.0kg/cm²の1.5kgのステンレス製オートクレープに、この触媒溶液を加え、無水のトルエンを170ml、脱水装置した無水のイソブレン270g、無水のプロピレン65gを加え、60℃で7時間重合する。実験例1と同様にして反応を停止した結果を表すと229.5gのポリマーを得た。粘度は30℃で13.3セントボイズであった。

3. うれしき日記(上巻) 第二回

（二）「支那銀行」と同様の設置

{ 36 }

111

を使ってポリマーの分別を行なった。留分のガスクロマトグラフィー及びゲル・パーキエーション・クロマトグラフィーをとることによって第1留分はイソブレン3単位とプロピレン1単位とからなる化合物、第2留分はイソブレン3単位とプロピレン1単位とからなる化合物、第3留分はイソブレン4単位とプロピレン1単位とからなる化合物であることを確めた。各留分の物理値を表7に示す。

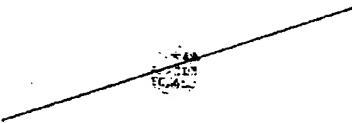
上記の第2留分(イソブレン3単位とプロピレン1単位とからなる化合物)のフェノール付加物の合成は実験例1に準じて行なった。イソブレン-プロピレンコオリゴマー20g、フェノール20g、トルエン40ml、ロートルエンスルホン酸0.3gを仕込み、80°Cで2時間反応した後、トリエチルアミンで反応を停止した。ガスクロマトグラフィーによるとフェノールの反応率が25.4%、コオリゴマーの反応率が70.6%であった。水洗および減圧乾燥すると暗褐色の液体物が1.5g得られた。

(37)

昭和55-45761(11)

た。元素分析値はC 84.56、H 10.34であった。コオリゴマー1分子にフェノール1分子付加した化合物に対する計算値C 84.71、H 10.59、C 84.7とよく一致した。赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルから末端のイソブロペニル基が消失していることが判明した。

従って、この化合物は一般式(I)においてn=3、R=O、R₁=R₂=Hで、R₁、R₂がメチル基のフェノール付加物である。



(40)

留分名	分離条件	留出量		粘度 (30°C) cp	分子量 分子量 分子量	比重 d_{40}^{20}	測定 留出 留出
		wt%	ml				
留分2	50~100 110~165	2 2	12.8 32.3	5.6 14.1	3.2 4.7	1.452 1.444	1.428 1.444
留分3	200	0.0%	51.8	22.6	4.5	1.427 1.433	1.427 1.433
总计		-	132.6	37.5	37.5	1.454	1.457

液相色譜測定